

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-144634

(43)Date of publication of application : 20.06.1991

(51)Int.Cl.

G03C 7/305

G03C 1/06

G03C 7/26

G03C 7/392

(21)Application number : 01-284501

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 31.10.1989

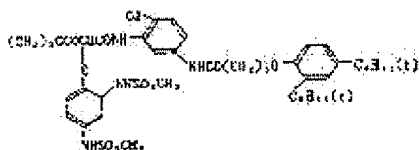
(72)Inventor : HIRABAYASHI SHIGETO
NAGAOKA YOKO

(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

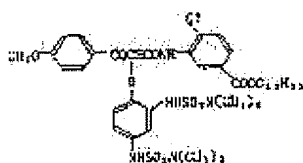
(57)Abstract:

PURPOSE: To improve desilverability and to enable rapid processing by incorporating a specified compound in at least one of a photosensitive silver halide emulsion layers and the silver salt of a compound having a bleach promoting action in at least one of photographic constituent layers.

CONSTITUTION: At least one of the photosensitive silver halide emulsion layers of the silver halide photographic sensitive material contains the compound capable of reacting with the oxidation product of a color developing agent and releasing a compound capable of scavenging said product or its precursor, typified by formulae I and II and the like, and at least one of the photographic constituent layers contains the silver salt of the compound having the bleach promoting action, thus permitting desilverability to the improved and rapid processing to be carried out.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-144634

⑬ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)6月20日

G 03 C 7/305
1/06
7/26
7/392

C 7915-2H
7102-2H
8910-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全25頁)

⑭ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑮ 特 願 平1-284501

⑯ 出 願 平1(1989)10月31日

⑰ 発 明 者 平 林 茂 人 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
⑱ 発 明 者 長 岡 陽 子 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
⑲ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

明 細 書

1. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

2. 特許請求の範囲

支持体上に、青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、赤感性ハロゲン化銀乳剤層及び少なくとも1層の非感光性親水性コロイド層を写真構成層として有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層が、発色現象主薬の酸化生成物と反応して該酸化物をスカベンジし得る化合物あるいはその前駆体を放出し得る化合物を含有し、かつ該写真構成層の少なくとも1層中に、漂白促進作用を有する化合物の銀塩を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に関し、特に脱銀性が良好で迅速処理が可能であり、かつ高感度で粒状性に優れたハロゲン化銀カラー

写真感光材料に関する。

(従来技術)

一般にハロゲン化銀カラー写真感光材料(以下、単に写真感光材料ともいう)の処理工程は、基本的には発色現象と脱銀の2工程からなり、脱銀は漂白と定着工程又は漂白定着工程からなっている。この他に付加的な処理工程として、リンス処理、安定処理等が加えられる。

近年、写真感光材料の処理の迅速化が益々要求されるようになり、脱銀工程を迅速化するためには、処理液だけでなく、写真感光材料にも脱銀工程を早める脱銀性改良技術が所望されていた。従来、漂白工程の迅速化に有効な漂白促進剤としては、チオール類、チオン類、ジチオン類などが知られているが、これらの化合物をそのまま写真感光材料に添加しても、脱銀性が殆ど改良されないばかりか感度低下や発色濃度の低下といった欠点が多く、有効な技術とは言い難い。

(本発明が解決しようとする問題点)

上記問題に関し、本発明者等は鋭意研究の結果、

特願平第1-176832号に示す如く特定の有機化合物の銀塩を写真感光材料に含有することにより、脱銀性が飛躍的に向上することを見いだしたが、その後さらに詳細に検討を行った所、該銀塩を含有する写真感光材料は、粒状性が劣るといふ欠点があることが判ってきた。

〔発明の目的〕

従って本発明の目的は、脱銀性が良好で迅速処理が可能であり、かつ高感度で粒状性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

〔発明の構成〕

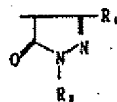
本発明の上記目的は、支持体上に、青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、赤感性ハロゲン化銀乳剤層及び少なくとも1層の非感光性親水性コロイド層を写真構成層として有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層が、発色現像主薬の酸化生成物と反応して該酸化物をスカベンジし得る化合物あるいはその前駆体を放

ジし得る発色現像主薬酸化体のスカベンジャー又は、その前駆体を表し、 m は0又は1を表す。更に一般式〔DSR-1〕で表される化合物を具体的に説明すると、Compで表されるカブラー残基は、一般にイエローカブラー残基、マゼンタカブラー残基、シアンカブラー残基、又は実質的に画像形成発色色素を生成しないカブラー残基であり、好ましくは下記一般式〔DSR-1a〕ないし〔DSR-1b〕で表されるカブラー残基である。

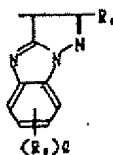
一般式〔DSR-1a〕



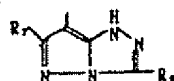
一般式〔DSR-1b〕



一般式〔DSR-1c〕



一般式〔DSR-1d〕

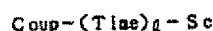


出し得る化合物を含有し、かつ該写真構成層の少なくとも1層中に、漂白促進作用を有する化合物の銀塩を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料により達成された。

以下、本発明を更に詳しく説明する。

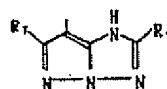
本発明における発色現像主薬の酸化生成物と反応して該酸化物をスカベンジし得る化合物あるいはその前駆体を放出し得る化合物(以下「DSR化合物」と称する。)は、好しくは一般式〔DSR-1〕によって表される。

一般式〔DSR-1〕

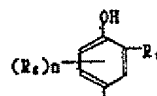


上記一般式〔DSR-1〕において、Compは、発色現像主薬酸化体との反応により $(\text{Tiae})_q-\text{Sc}$ を放出し得るカブラー残基を表し、Tiaeは、Tiae-ScがCompから放出された後、Scを放出することができるタイミング基を表し、Scは、Comp又はTiae-Scから放出された後、発色現像主薬酸化体を酸化還元反応又はカップリング反応によりスカベン

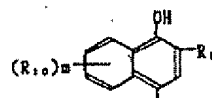
一般式〔DSR-1e〕



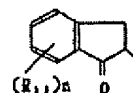
一般式〔DSR-1f〕



一般式〔DSR-1g〕



一般式〔DSR-1h〕



上記一般式〔DSR-1a〕において R_1 はアルキル基、アリール基、アリールアミノ基を表し、 R_2 はアリール基、アルキル基を表す。

上記一般式〔DSR-1b〕において、 R_1 はアルキル基、アリール基を表し、 R_2 は、アルキル基、アシルアミノ基、アリールアミノ基、アリールウレイド基、アルキルウレイド基を表す。

上記一般式〔DSR-1c〕において、 R_1 は一般式〔DSR-1b〕の R_1 と同義であり、 R_2 はアシルアミノ基、スルホンアミド基、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子を表す。

上記一般式〔DSR-1d〕及び〔DSR-1e〕において、 R_1 はアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、アリールアミノ基、アルコキシ基、アリールウレイド基、アルキルウレイド基を表し、 R_2 はアルキル基、アリール基を表す。

上記一般式〔DSR-1f〕において、 R_1 はアシルアミノ基、カルバモイル基、アリールウレイド基を表し、 R_2 はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基を表す。

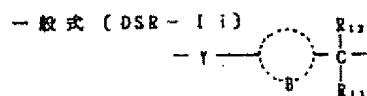
上記一般式〔DSR-1g〕において、 R_1 は一般式〔DSR-1f〕と同義であり、 R_2 はアミノ基、酸アミド基、スルホンアミド基、ヒドロキシル基を表す。

上記一般式〔DSR-1h〕において、 R_1 はニトロ基、アシルアミノ基、コハク酸イミド基、スルホンアミド基、アルコキシ基、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基を表す。

又、上記一般式中、〔DSR-1c〕における a は0ないし3、〔DSR-1f〕及び〔DSR-1h〕において、

又実質的に画像形成発色色素を生成しないカプラーとは、発色色素を形成しないものの他、発色色素が感光材料から処理液中に流出する、いわゆる流出性色素形成カプラー、処理液中の成分と反応して漂白される、いわゆる漂白性色素形成カプラーなど、現像処理後色像が残らないものを意味し、流出性色素形成カプラーの場合には、 R_1 ないし R_2 の炭素原子数の総和は15以下が好ましく、更に R_1 ないし R_2 の置換基として少なくとも一つのカルボキシル基、アリールスルホンアミド基、アルキルスルホンアミド基を有することが好ましい。

前記一般式〔DSR-1〕において、 T_{img} で表されるタイミング基は、好ましくは下記一般式〔DSR-1i〕、〔DSR-1j〕又は〔DSR-1k〕で示される。



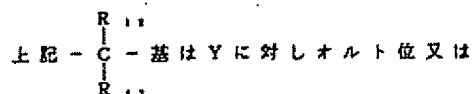
ける n は0ないし2、〔DSR-1g〕における m は0ないし1の整数を表し、 a 、 n が2以上のとき、各 R_1 、各 R_2 及び R_3 は各々、同一でも異なっているもよい。

上記各基は、置換基を有するものを含み、好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、スルホンアミド基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルキル基、アルコキシ基、カルボニルオキシ基、アシルアミノ基、アリール基等の他、いわゆるビス型カプラー、ポリマーカプラーを構成するカプラー部分を含むものが挙げられる。

上記各一般式における R_1 ないし R_2 の置する親油性は目的に応じて任意に選ぶことができる。通常の画像形成カプラーの場合、 R_1 ないし R_2 の炭素原子数の総和は10ないし60が好ましく、更に好ましくは15ないし30である。又、発色現象により生成する色素が、感光材料中において適度に移動することができるようにする場合には、 R_1 ないし R_2 の炭素原子数の総和は15以下が好まし

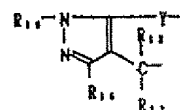
式中、 B はベンゼン環又はナフタレン環を完成するのに必要な原子群を表し、 Y は $-O-$ 、

$-S-$ または $-N-$ を表し、前記一般式〔DSR-1〕のCoup(カップリング成分)の活性点に結合する。 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。



パラ位に置換されており、又、他方は前記一般式〔DSR-1〕のSCに結合している。

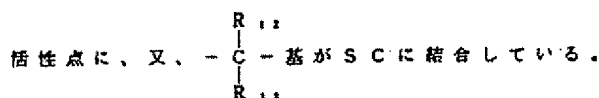
一般式〔DSR-1j〕



式中、 Y 、 R_{11} 、 R_{12} は各々前記一般式〔DSR-1i〕と同義であり、 R_{13} は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基又は複素環残基を表し、

R₁は水素原子、アルキル基、アリール基、複素環残基、アルコキシ基、アミノ基、酸アミド基、スルホンアミド基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基又はシアノ基を表す。

又、前記一般式〔DSR-I〕で表されるタイミング基は、前記一般式〔DSR-I〕と同様に、Yが前記一般式〔DSR-I〕のCoup〔カップリング成分〕の



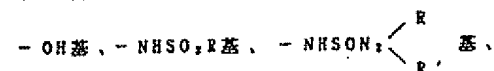
次に分子内求核置換反応によりScを放出するTime基としては下記一般式〔DSR-Ik〕で示されるものがある。

一般式〔DSR-Ik〕



式中、Nuは電子の豊富な酸素、硫黄又は窒素原子等を有している求核基を表し、前記一般式〔DSR-I〕のCoup〔カップリング成分〕の活性点

好ましく、又Scは現像時にそれら還元剤を放出できる前駆体であってもよい。具体的には、



$-\text{N}\begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R}' \end{array}$ 基(式中、R, R'は水素原子、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリール基を表す。を少なくとも2つ有するアリール基、ヘテロ環基が好ましく、中でもアリール基が好ましく、フェニル基が更に好ましい。Scの親油性は、上記一般式〔DSR-Ia〕ないし〔DSR-Ib〕で表されたカプラーと同様に目的に応じて任意に選ばれるが、本発明の効果を最大限に発揮するためにはScの炭素数の飽和は6~50、好ましくは6~30、更に好ましくは6~20である。

Scがカップリング反応により発色現像主薬酸化物体をスカベンジするものである時には、該Scは種々のカプラー残基であることができるが、好ましくは、実質的に画像形成発色色素を生成しないカプラー残基であり、前述の流出性色素形成カプラー、漂白性色素形成カプラー及び反応活性点に非

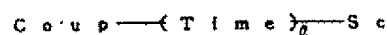
に結合している。Eは電子の不十分なカルボニル基、チオカルボニル基、ホスフィニル基又はチオホスフィニル基等を有している求電子基を表す。この求電子基EはScのヘテロ原子と結合しており、DはNu及びEを立体的に関係づけていて、Coup〔カップリング成分〕からNuが放出された後、3員環ないし7員環の形成を伴う反応により分子内求核置換を破り、かつそれによってScを放出することのできる結合基を表す。

又、Scで表される発色現像主薬酸化物体のスカベンジャー(Scが前駆体の場合は、該前駆体から生成するスカベンジャー)は酸化還元型のもものとカップリング型のもとのがある。

一般式〔DSR-I〕において、Scが酸化還元反応によって発色現像主薬酸化物体をスカベンジするものであるときには、該Scは発色現像主薬酸化物体を還元し得る基であり、例えばAngew. Chem. Int. Ed., 17 875~886 (1978), The Theory of the Photographic Process第4版(Macmillan 1977) 11章、特開昭59-5247号等に記載された還元剤が

難脱性の置換基を有し色素を形成しないWeissカプラー等を利用することができる。

一般式〔DSR-I〕

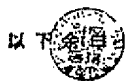


の表す具体的化合物としては、例えば英国特許1546837号、特開昭52-150631号、同57-111536号、同57-11537号、同57-138636号、同60-185950号、同60-203943号、同60-213944号、同60-214358号、同61-53643号、同61-84646号、同61-86751号、同61-102646号、同61-102647号、同61-107245号、同61-113060号、同61-231553号、同61-233741号、同61-236550号、同61-236551号、同61-238057号、同61-240240号、同61-249052号、同62-81638号、同62-205346号、同62-287249号等に記載されたものがある。

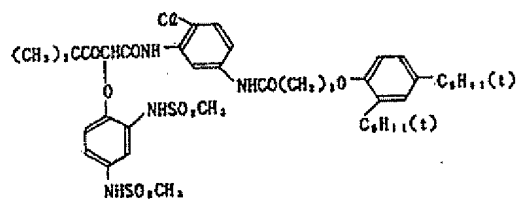
Scとして、酸化還元型スカベンジャーを好ましく用いることができ、この場合には発色現像主薬酸化物体を還元することによって発色現像主薬を再利用することができる。

次に上記一般式〔DSR-I〕で表されるDSR化合

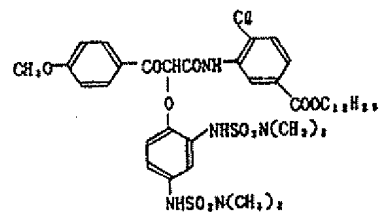
物を例示するが、本発明は下記例示化合物に限定されものではない。



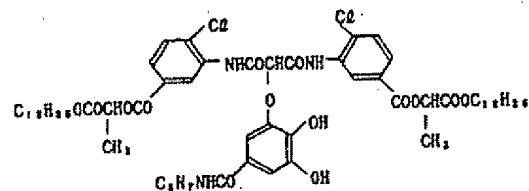
DSR-1



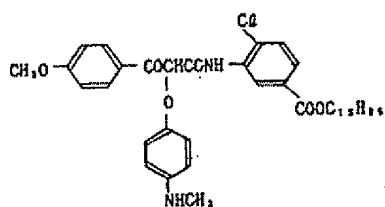
DSR-2



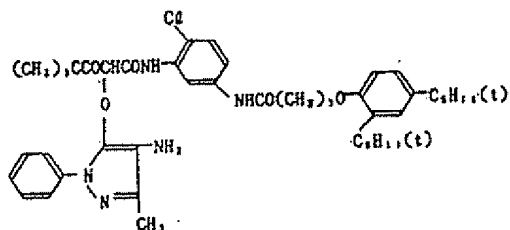
DSR-3



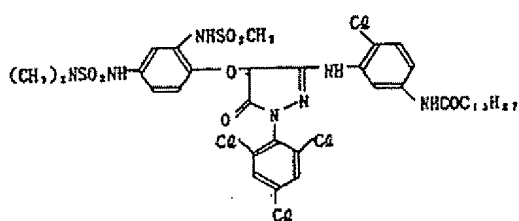
DSR-4



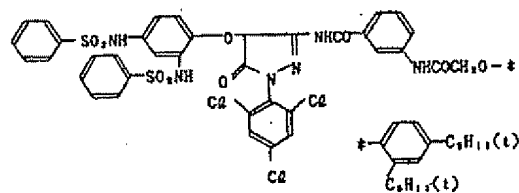
DSR-5



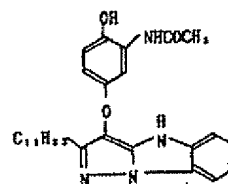
DSR-6



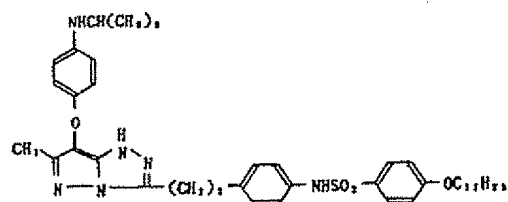
DSR-7



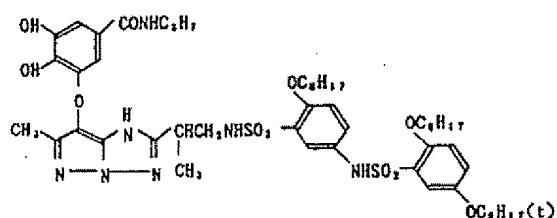
DSR-8



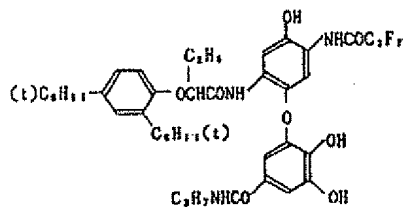
DSR-9



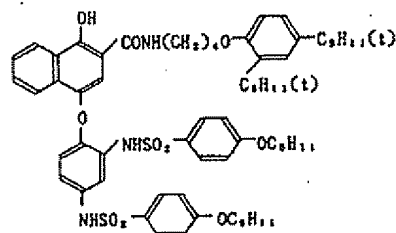
D S R - 10



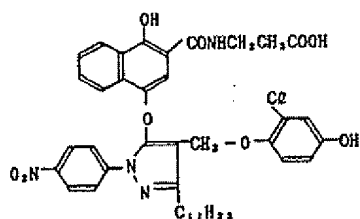
D S R - 11



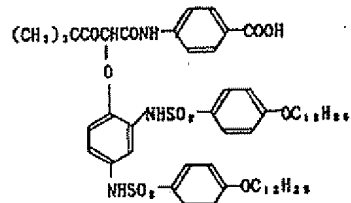
D S R - 12



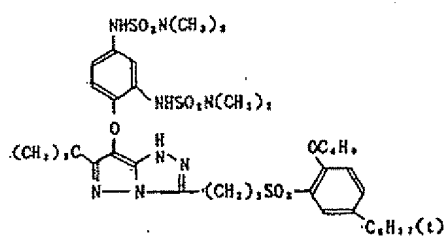
D S R - 16



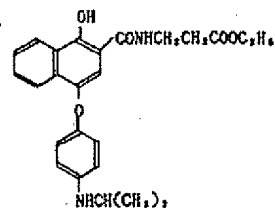
D S R - 17



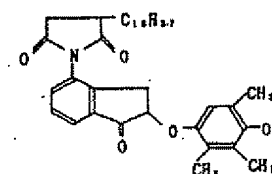
D S R - 18



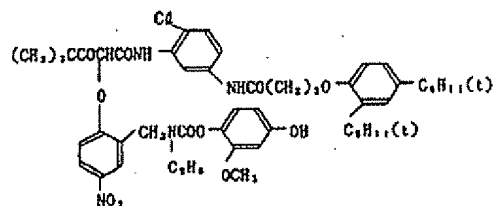
D S R - 13



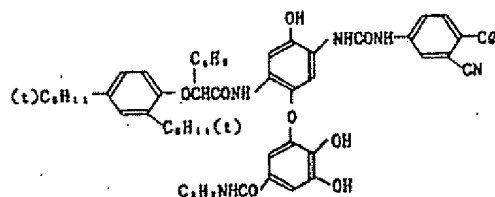
D S R - 14



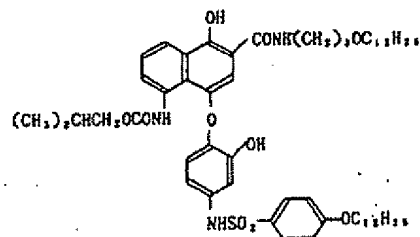
D S R - 15



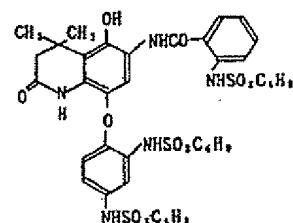
D S R - 19



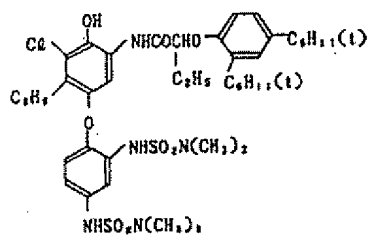
D S R - 20



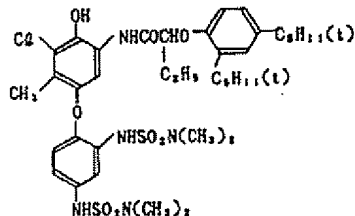
D S R - 21



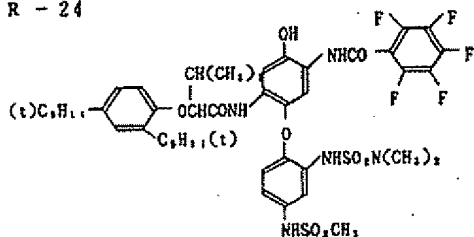
D S R - 22



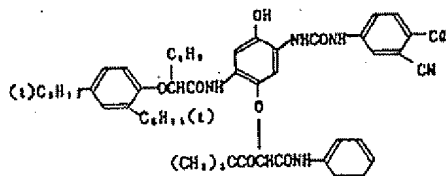
D S R - 23



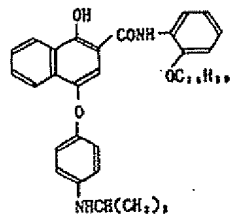
D S R - 24



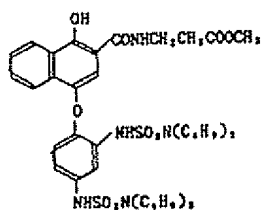
D S R - 28



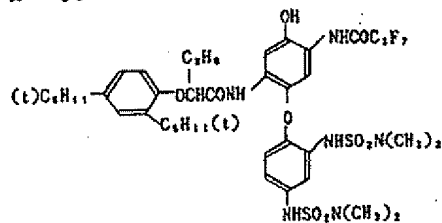
D S R - 29



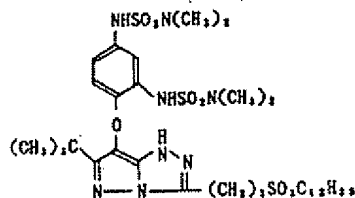
D S R - 30



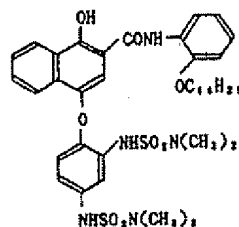
D S R - 25



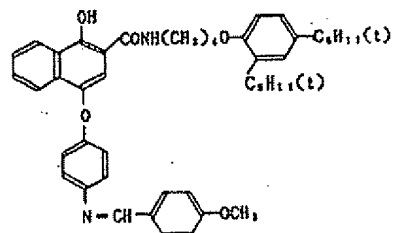
D S R - 26



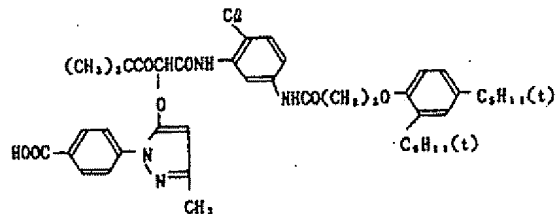
D S R - 27



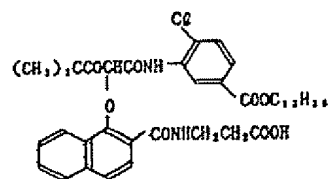
D S R - 31



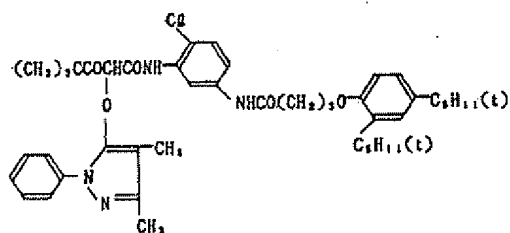
D S R - 32



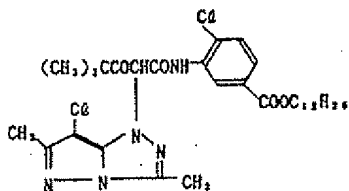
D S R - 33



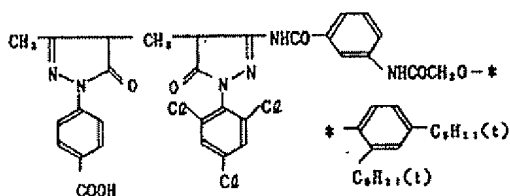
DSR - 34



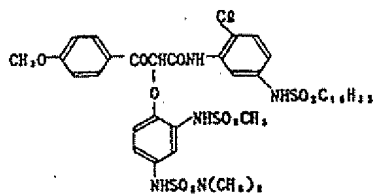
DSR - 35



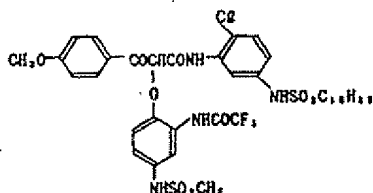
DSR - 36



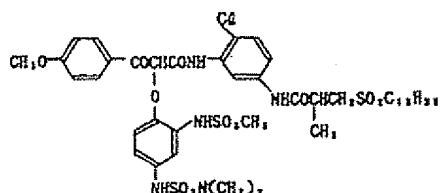
DSR - 39



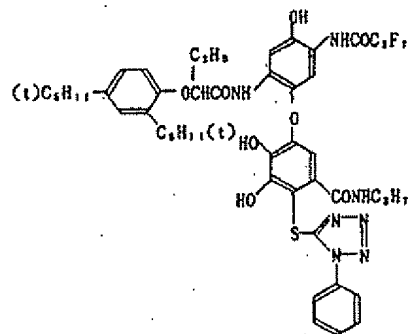
DSR - 40



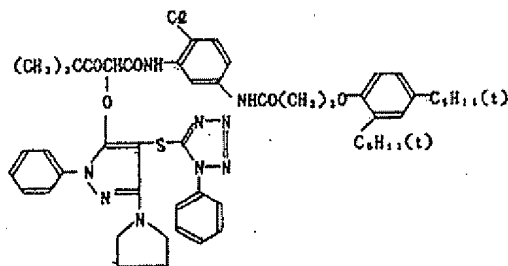
DSR - 41



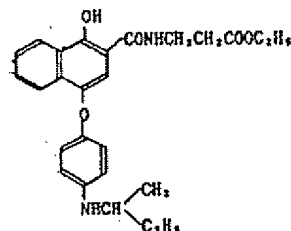
DSR - 37



DSR - 38



DSR - 42



本発明のDSR化合物は、感光性ハロゲン化銀乳剤層及び／又は非感光性の写真構成層に添加することができるが、感光性ハロゲン化銀乳剤層に添加するのが好ましい。

本発明のDSR化合物は、同一層に2種以上含ませることができる。又、同じDSR化合物を異なる二つ以上の層に含ませてもよい。

これらのDSR化合物は、一般に乳剤層中の銀1モル当たり $2 \times 10^{-1} \sim 5 \times 10^{-1}$ モル用いるのが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルである。

これらのDSR化合物を本発明に係るハロゲン化銀乳剤中又は他の写真構成層塗布板中に含有せし

めるには、該DSR化合物がアルカリ可溶性である場合には、アルカリ性溶液として添加してもよく、油溶性である場合には、例えば米国特許2,322,027号、同2,801,170号、同2,801,171号、同2,272,191号及び同2,304,940号に記載の方法に従って、DSR化合物を高沸点溶媒に、必要に応じて低沸点溶媒を併用して溶解し、微粒子状に分散してハロゲン化銀乳剤に添加するのが好ましい。

上記のDSR化合物は、特開昭57-138638号、同57-155537号、同57-171334号、同58-111941号、同61-53843号、同61-84646号、同61-86751号、同61-102646号、同61-102647号、同61-107245号、同61-113060号等に記載された方法によって合成することができる。

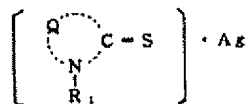
本発明のDSR化合物から現像時に画像の濃度に対応して放出された、酸化された現像主薬とカップリング反応もしくは酸化還元反応する化合物あるいはその前駆体は、感光性乳剤層内においては画像濃度に対応して色素形成反応(カップリング反応)を抑制し、画像の鮮鋭度向上等のいわゆる

イントラ・イメージ効果を生じ、又、他方それが拡散した他層においては、その層の色素形成反応を拡散層の層の画像の濃度に対応して阻害するマスク作用等のいわゆるインター・イメージ効果を生ずるといふ2種のイメージ効果を得ることが可能である。

以下を白

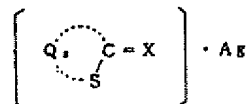
本発明の漂白促進作用を有する化合物の銀塩としては、下記一般式〔I〕～〔XIII〕で示される化合物が挙げられる。

一般式〔I〕



式中、Qは含窒素ヘテロ環を形成するに必要な原子群を表し、R₁はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロ環基又はアミノ基を表す。

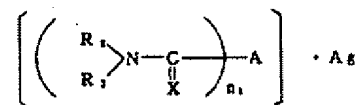
一般式〔II〕



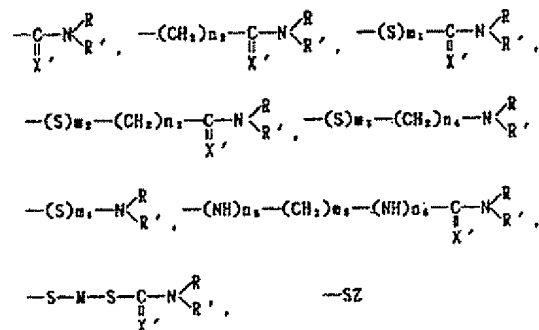
式中、Q₂は含硫黄ヘテロ環を形成するに必要な原子群を表し、XはO、S又はNR(Rは水素原子又はアルキル基)を表す。

以下を白

一般式〔III〕



式中、R₁及びR₂は、それぞれ水素原子、アルキル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、アシル基、アリール基又はアルケニル基を表す。Aは

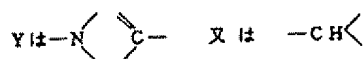


又はn₁個、n₂個のヘテロ環残基を表し、Xは-S、-O又は-NR'を表す。ここでR及びR'はそれぞれR₁及びR₂と同様、X'はXと同様、Zは

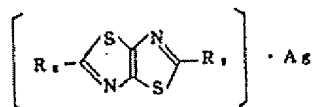
アンモニウム基、アミノ基、含窒素ヘテロ環残基、

アルキル基又は $-S-B-Y \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$ を表し、Mは

2価の金属原子群を表し、 R_1 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロ環残基又はアミノ基を表し、 $n_1 \sim n_4$ 及び $m_1 \sim m_4$ は、それぞれ1~6の整数を、 m_5 は0~6の整数を表す。Bはアルキレン基を表し、



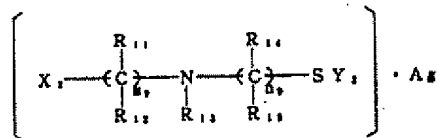
を表し、 R_1 及び R_2 はそれぞれ R_3 及び R_4 と同義である。但し、 R_3 及び R_4 は、それぞれ $-B-SZ$ を表してもよく、又、 R_3 と R_4 、 R と R' 、 R_1 と R_2 は、それぞれ結合して環を形成してもよい。
一般式(IV)



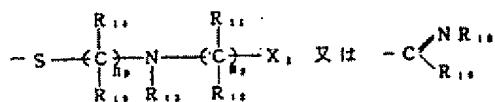
以下

式中、 D_1, D_2, D_3 及び D_4 は、それぞれ単なる結合手又は炭化水素鎖を表し、 q_1, q_2, q_3 及び q_4 は、それぞれ0, 1又は2を表す。

一般式(VI)

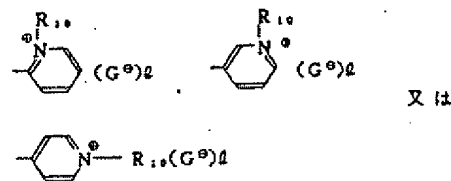


式中、 X_1 は水素原子、 R_{11} 、 $-COOM'$ 、 $-OH$ 、 $-SO_2M'$ 、 $-CONH_2$ 、 $-SO_2NH_2$ 、 $-NH_2$ 、 $-CN$ 、 $-CO_2R_{11}$ 、 $-SO_2R_{11}$ 、 $-OR_{11}$ 、 $-NR_{11}R_{12}$ 、 $-SR_{11}$ 、 $-SO_2R_{11}$ 、 $-NHCOR_{11}$ 、 $-NHCO_2R_{11}$ 、 $-OCOR_{11}$ 又は $-SO_2R_{11}$ を表し、 Y_2 は



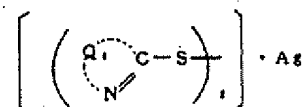
を表し、 m_1 及び n_1 は、それぞれ1~10の整数を表す。 $R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}$ 及び R_{17} は、それぞれ水素原子、アルキル基、アシル基又

式中、 R_1 及び R_2 は、各々



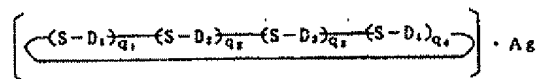
を表し、 R_{10} はアルキル基又は $-(CH_2)_nSO_3^0$ を表す。(但し、 R_{10} が $-(CH_2)_nSO_3^0$ のとき、 n は0を表し、アルキル基のとき1を表す。) G^0 はアニオンを表す。 n_1 は1~8の整数を表す。

一般式(V)

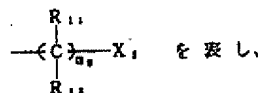


式中、 Q_1 は含窒素ヘテロ環を形成するに必要な原子群を表す。

一般式(VI)



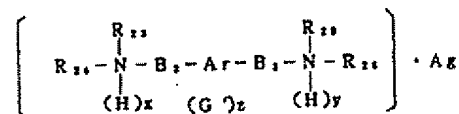
は



R_{11} はアルキル基を表し、 R_{12} は $-NR_{11}R_{12}$ 、

$-OR_{11}$ 又は $-SR_{11}$ を表し、 R_{11} 及び R_{12} は、それぞれ水素原子又はアルキル基を表し、 R_{13} は R_{11} と結合して環を形成するのに必要な原子群を表す。 R_{14} 又は R_{15} は R_{11} と結合して環を形成してもよい。 M' は水素原子又はカチオンを表す。

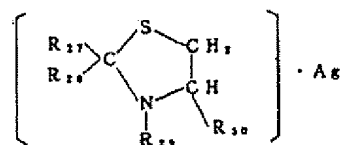
一般式(VII)



式中、 Ar はアリーレン基又はアリーレン基を含む2価の有機基を表し、 B_1 及び B_2 は、それぞれアルキレン基を表し、 R_{21}, R_{22}, R_{23} 及び R_{24} は、それぞれヒドロキシ置換アルキル基を表し、 x 及び y は、それぞれ0又は1を表す。 G' はアニオンを表し、 z は0, 1又は2を表す。

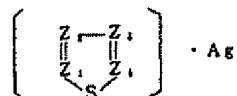
以下

一般式 (II)



式中、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} は、それぞれ水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、 R_{19} は水素原子又はアルキル基を表し、 R_{20} は水素原子又はカルボキシル基を表す。

一般式 (X)



式中、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 及び Z_4 は、それぞれ炭素原子又は窒素原子を表し、これらのうち少なくとも一つは窒素原子である。

以下



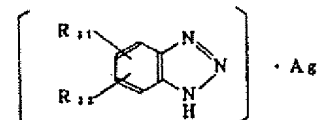
縮合ヘテロ環（例えば5～6員の不飽和環が縮合したもの）を含み、 R_1 で表されるアルキル基としては炭素数1～5のものが好ましい。又、 Q により形成されるヘテロ環及び R_2 で表される各基は、置換基（例えばアルキル基、カルボキシル基、スルホ基、アシル基等）を有するものを含む。

一般式 (B) において、 Q_1 により形成されるヘテロ環は、縮合ヘテロ環（例えば5～6員の不飽和環が縮合したもの）を含み、かつ、置換基（例えばアルキル基、アリール基、カルボキシアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、ハロゲン原子、ビニル基、アニリノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基等）を有するものを含む。

一般式 (III) において、 R_1 、 R_2 、 R'' で表されるアルキル基及び B で表されるアルキレン基は、それぞれ炭素数1～6のものが好ましく、 R_1 、 R_2 で表されるアシル基は炭素数2～4のものが好ましい。

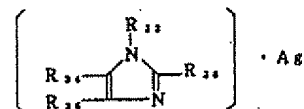
又、 A 、 R'' で表されるヘテロ環基は、縮合ヘテロ環（例えば5～6員の不飽和環が縮合したも

一般式 (II)



式中、 R_{11} 及び R_{12} は、それぞれ水素原子又は置換基を表す。

一般式 (III)



式中、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} は、それぞれ水素原子又は置換基を表す。

一般式 (XIII)



式中、 R_{17} はアルキル基、アリール基、複素環基、アシル基、チオアシル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基を表し、それぞれの基は置換基を有していてもよい。

一般式 (I) において、 Q により形成されるヘテロ環及び R_1 で表されるヘテロ環は、それぞれ

の)を含み、 R_1 、 R_2 、 A 及び R'' で表される各基は置換基（例えばヒドロキシル基、アルキル基等）を有するものを含む。

一般式 (IV) において、 R_1 、 R_2 で表される基は置換基を有するものを含む。

一般式 (V) において、 Q_1 により形成されるヘテロ環は縮合ヘテロ環（例えば5～6員の不飽和環又は飽和環が縮合したもの）を含み、かつ、置換基（例えばカルボキシル基、スルホ基等）を有するものを含む。

一般式 (VI) において、 $\text{D}_1 \sim \text{D}_4$ で表される炭化水素鎖は飽和でも不飽和でもよく、例えば、アルキレン、アルケニレンが挙げられ、炭素数1～8のものが好ましい。又、該含硫炭ヘテロ環は縮合ヘテロ環（例えば5～6員の飽和環、不飽和環が縮合したもの）を含み、置換基（例えば、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシル基、カルボキシアルキル基等）を有するものを含む。

一般式 (VI) において、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{14}$ 、 R_{15} 、

R_{16} で表されるアルキル基は、好ましくは炭素数

1~6のものである。

一般式(Ⅳ)において、A_rで表されるアリーレン基としてはフェニレン基、ピフェニリレン基等が挙げられ、アリーレン基を含む2箇の有機基としては、アリーレン基とアルキレン基及び/又はヘテロ原子(例えば酸素原子)を組み合わせたものが挙げられる。

B₁、B₂で表されるアルキレン基及びR₁、~R₃で表されるヒドロキシ置換アルキル基としては、炭素数1~6のものが好ましい。

一般式(X)において、Z₁、Z₂、Z₃又はZ₄が炭素原子の場合、置換基(例えばアルキルチオ基、アリール基、カルボキシアルキル基、アミノ基、カルボキシアルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環基、アリールオキシ基、アシルオキシ基)を有するものを含む。

一般式(Ⅱ)において、R₁又はR₂で表される置換基としては、例えばアルキル基、アルコキシ基、アリール基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アミノ基、ヒドロキシル基、スルホ基が挙げ

られる。

一般式(Ⅱ)において、R₁、~R₃により表される置換基としては、例えばアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、アシルアミノ基、カルバモイル基が挙げられる。

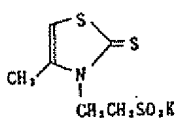
一般式(XⅢ)において、R₁が置換基を有する場合該置換基としては例えば、アルキル基、アリール基、複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミノ基、アンモニウム基、アルコキシ基、スルホニル基、スルホ基、アシル基、チオアシル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、-SR₂基(R₂は水素原子又は銀原子を表す)が挙げられる。

前記一般式(Ⅰ)~(XⅢ)で示される本発明の化合物は、(BA)・A_gとして表すことができる。

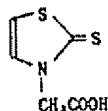
以下に化合物(BA)及び前記一般式(XⅢ)で示される化合物の代表的具体例を挙げるが、これに限定されるものではない。

例示化合物

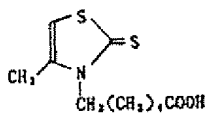
(I-1)



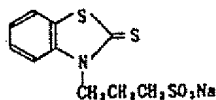
(I-2)



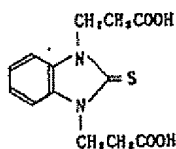
(I-3)



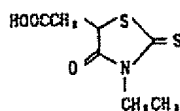
(I-4)



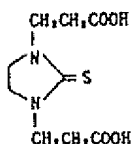
(I-5)



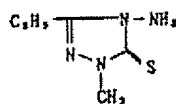
(I-6)



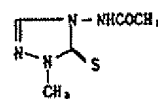
(I-7)



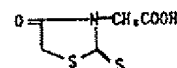
(I-8)



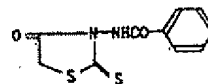
(I-9)



(I-10)



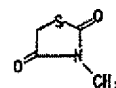
(I-11)



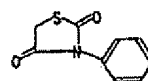
(II-1)



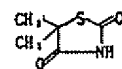
(II-2)



(II-3)



(II-4)



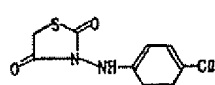
(II-5)



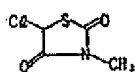
(II-6)



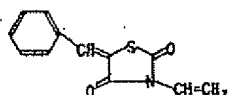
(II - 7)



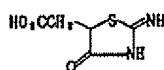
(II - 8)



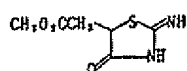
(II - 9)



(II - 10)



(II - 11)



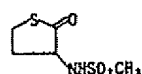
(II - 12)



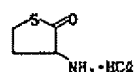
(II - 13)



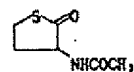
(II - 14)



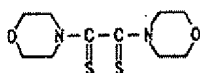
(II - 15)



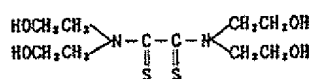
(II - 16)



(III - 3)



(III - 4)



(III - 5)



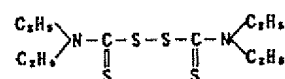
(III - 6)



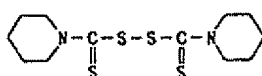
(III - 7)



(III - 8)



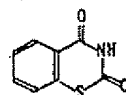
(III - 9)



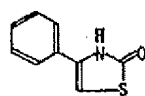
(II - 17)



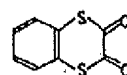
(II - 19)



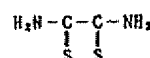
(II - 21)



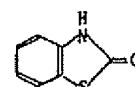
(II - 23)



(III - 1)



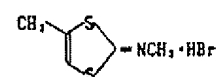
(II - 18)



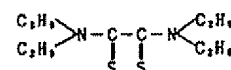
(II - 20)



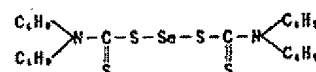
(II - 22)



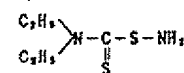
(III - 2)



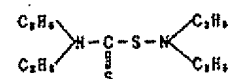
(III - 10)



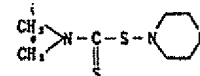
(III - 11)



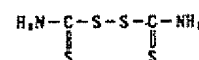
(III - 12)



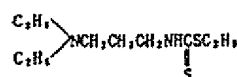
(III - 13)



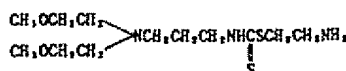
(III - 14)



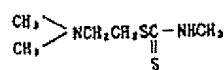
(III - 15)



(III - 16)



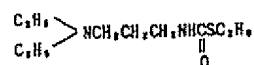
(III - 17)



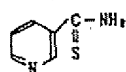
(III - 18)



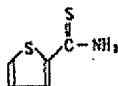
(III - 19)



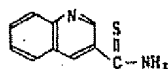
(III - 20)



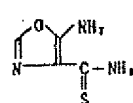
(III - 21)



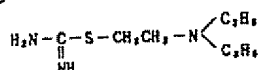
(III - 22)



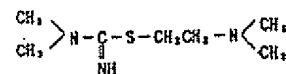
(III - 23)



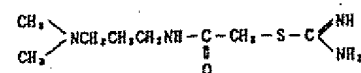
(III - 24)



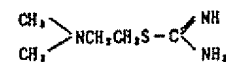
(III - 25)



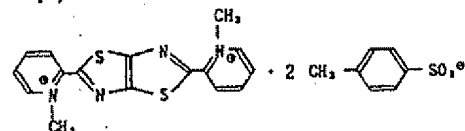
(III - 26)



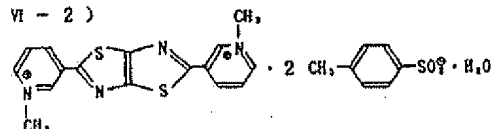
(III - 27)



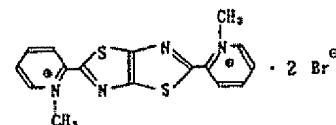
(IV - 1)



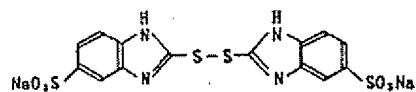
(VI - 2)



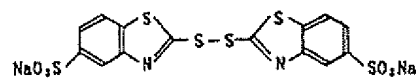
(IV - 3)



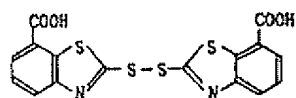
(V - 1)



(V - 2)



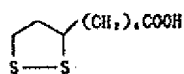
(V - 3)



(VI - 1)



(VI - 2)



(VI - 3)



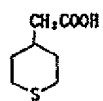
(VI - 4)



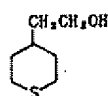
(VI - 5)



(VI - 6)



(VI - 7)



(VI - 8)



(VI - 9)



(VI - 10)



(VI - 11)



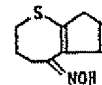
(VI - 12)



(VI - 13)



(VI - 14)



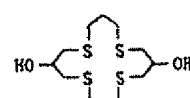
(VI - 15)



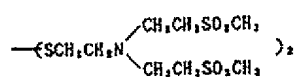
(VI - 16)



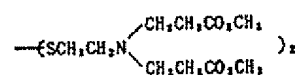
(VI - 17)



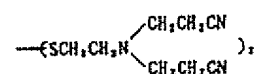
(VI - 1)



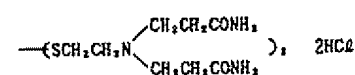
(VI - 2)



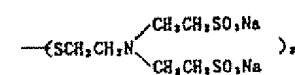
(VI - 3)



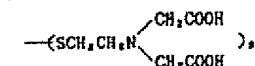
(VI - 4)



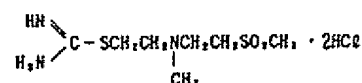
(VI - 5)



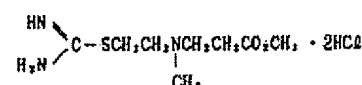
(VI - 6)



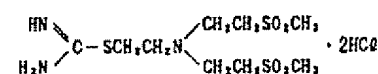
(VI - 7)



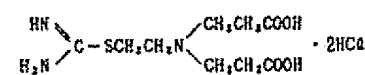
(VI - 8)



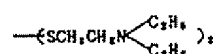
(VI - 9)



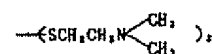
(VI - 10)



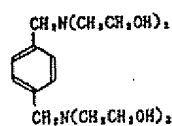
(VI - 11)



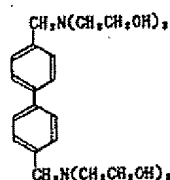
(VI - 12)



(VII - 1)



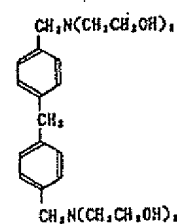
(VII - 2)



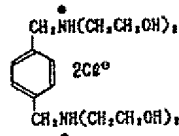
(VII - 3)



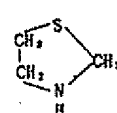
(VII - 4)



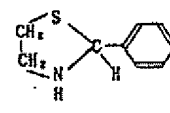
(VII - 5)



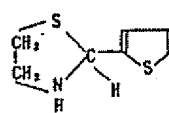
(II - 1)



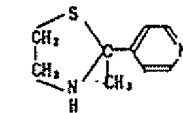
(II - 2)



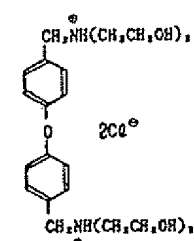
(II - 3)



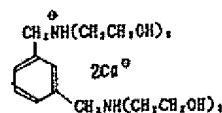
(II - 4)



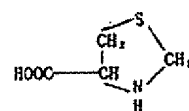
(VII - 6)



(VII - 7)



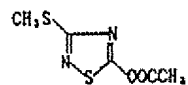
(II - 5)



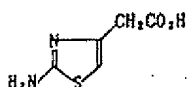
(X-1)



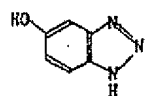
(X-3)



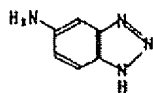
(X-5)



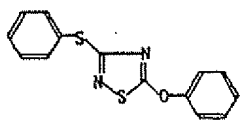
(X-1)



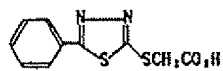
(X-3)



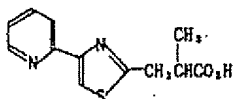
(X-2)



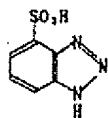
(X-4)



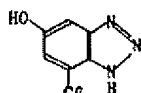
(X-6)



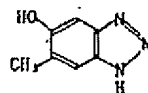
(X-2)



(X-4)



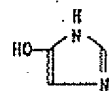
(X-5)



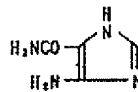
(X-1)



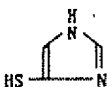
(X-3)



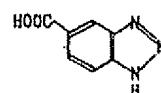
(X-5)



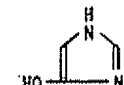
(X-7)



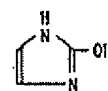
(X-6)



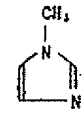
(X-2)



(X-4)



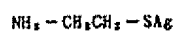
(X-6)



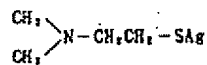
(X-8)



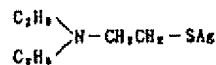
XIII-1



XIII-2



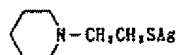
XIII-3



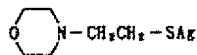
XIII-4



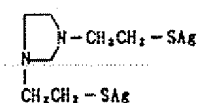
XIII-5



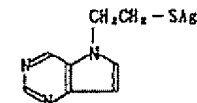
XIII-6



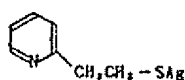
XIII-7



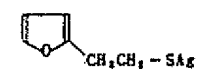
XIII-8



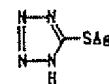
XIII-9



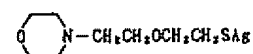
XIII-10



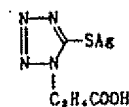
XIII-11



XIII-12



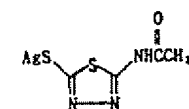
XIII-13



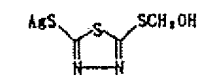
XIII-14



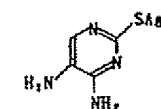
XIII-15



XIII-16



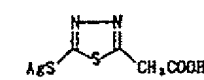
XIII-17



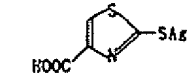
XIII-18



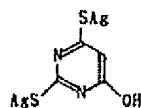
XIII-19



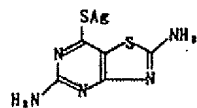
XIII-20



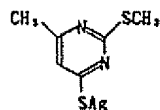
X III - 21



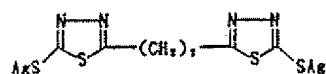
X III - 22



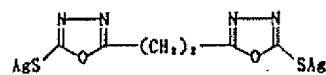
X III - 23



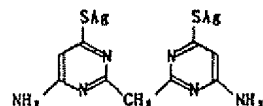
X III - 24



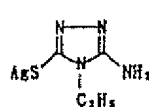
X III - 25



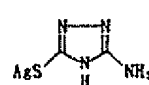
X III - 26



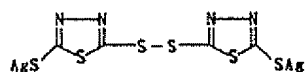
X III - 36



X III - 37



X III - 38



X III - 39



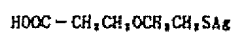
X III - 40



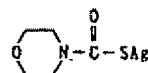
X III - 41



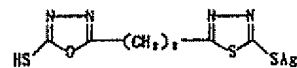
X III - 42



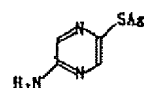
X III - 43



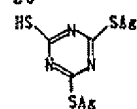
X III - 27



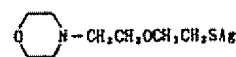
X III - 28



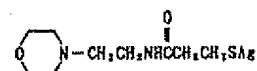
X III - 29



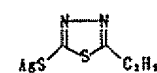
X III - 30



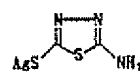
X III - 31



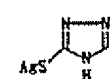
X III - 32



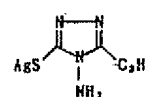
X III - 33



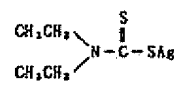
X III - 34



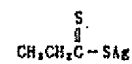
X III - 35



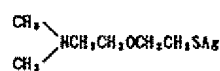
X III - 44



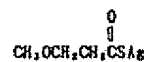
X III - 45



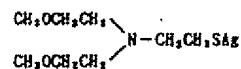
X III - 46



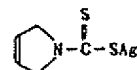
X III - 47



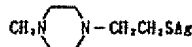
X III - 48



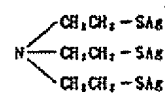
X III - 49



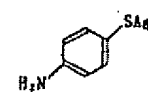
X III - 50



X III - 51



X III - 52



上記の化合物(BA)は、例えば、英特許1,138,842号、特開昭52-20832号、同53-28426号、同53-95630号、同53-104232号、同53-141632号、同55-17123号、同60-95540号、同61-75352号、同61-83537号、米特許3,232,936号、同3,772,020号、同3,779,757号、同3,893,858号等に記載された公知の技術により容易に合成することができる。

本発明の銀塩は、上記の化合物の水溶液と硝酸銀の水溶液を混合することにより、容易に合成することができる。

本発明の銀塩は、カラー写真感光材料中に存在していればよく、感光性層中でも非感光性層中でもよいが、好ましくは非感光性層中であり、特に支持体に最も近い感光性層と支持体の間に存在する非感光性層中が好ましい。

添加量は、感光材料1 m^2 当たり $1 \times 10^{-4} \sim 100\text{g}$ が好ましく、特に $1 \times 10^{-2} \sim 1\text{g}$ が好ましい。

次に本発明の銀塩の代表的合成例を記す。尚、感材への添加は分散液の状態で行なうことが好ましいので、分散液の調製方法も記した。

ルカノールXC(デュボン社製)10 mL 及び水400 mL を加え、ボールミルにより12時間分散して乳白色の分散液を得た。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化銀として臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀、塩臭化銀及び塩化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものを用いることができる。ハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、粒子内において均一なハロゲン化銀組成分布を有するものでも、粒子の内部と表面層とでハロゲン化銀組成が異なるコア/シェル粒子であってもよい。

ハロゲン化銀粒子は、潜像が主として表面に形成されるような粒子であってもよく、また主として粒子内部に形成されるような粒子でもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、いかなる粒子サイズ分布を持つものを用いても構わない。粒子サイズ分布の広い乳剤(多分散乳剤と称する)を用いてもよいし、粒子サイズ分布の狭い乳剤(単分散乳剤と称する)を単独又は数種類混合してもよい。

化合物I-2の銀塩の合成

19.1gのローダニン-3-酢酸(I-2)を2000 mL の水に溶解し、10%硝酸銀水溶液169gを15分間で添加した。更に2時間攪拌した後、生じた白色結晶を濾取し、2000 mL の水で洗浄、真空乾燥して24.1gの目的化合物を得た。

分散液の調製

上記により合成した化合物(I-2の銀塩)14.9gに、5%アルコールXC(デュボン社製)10 mL 及び水300 mL を加え、ボールミルにより12時間分散して分散液を得た。

化合物II-2の銀塩の合成

31gの4-スルホベンゾトリアゾール(II-2)を1000 mL の水に溶解し、10%硝酸銀水溶液338gを30分間で添加した。更に2時間攪拌した後、生じた白色結晶を濾取し、2000 mL の水で洗浄し、真空乾燥して46.3gの目的物(4-スルホベンゾトリアゾール銀)を得た。

分散液の調製

4-スルホベンゾトリアゾール銀20gに、5%ア

該乳剤は、常法により化学増感することができ、増感色素を用いて、所望の波長域に光学的に増感できる。

ハロゲン化銀乳剤には、カブリ防止剤、安定剤等を加えることができる。該乳剤のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利である。

乳剤層、その他の親水性コロイド層は、硬化することができ、又、可塑剤、水不溶性又は難溶性合成ポリマーの分散物(ラテックス)を含有させることができる。

カラー写真用感光材料の乳剤層には、カプラーが用いられる。

更に色補正の効果をもっているカラードカプラー、親合カプラー及び現像主薬の酸化体とのカップリングによって現像促進剤、漂白促進剤、現像剤、ハロゲン化銀増感剤、調色剤、硬化剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学増感剤、分光増感剤、及び減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物が用いることができる。

イエロー色素形成カプラーとしては、公知のア

シルアセトアニリド系カプラーを好ましく用いることができる。これらのうち、ベンゾイルアセトアニリド系及びピバロイルアセトアニリド系化合物は有利である。

マゼンタ色素形成カプラーとしては、5-ピラゾロン系カプラー、ピラゾロアゾール系カプラー、ピラゾロベンツイミダゾール系カプラー、開鎖アシルアセトニトリル系カプラー、イミダゾール系カプラー等を用いることができる。

シアン色素形成カプラーとしては、フェノール又はナフトール系カプラーが一般的に用いられる。

感光材料には、フィルター層、ハレーション防止層、イラジエーション防止層等の補助層を設けることができる。これらの層中及び／又は乳剤層中には現像処理中に感光材料から流出するかもしれない漂白される染料が含ませられてもよい。

感光材料には、ホルマリンスカベンジャー、蛍光増白剤、マット剤、滑剤、画像安定剤、界面活性剤、色カブリ防止剤、現像促進剤、現像遅延剤や漂白促進剤を添加できる。

- (14) 発色現像→漂白→少量水洗→定着→少量水洗→水洗→安定
- (15) 発色現像→漂白→漂白定着→第1安定→第2安定
- (16) 発色現像→漂白促進→漂白→定着→第1安定→第2安定
- (17) 発色現像→少量水洗→漂白→少量水洗→定着→少量水洗→水洗→安定
- (18) 発色現像→漂白促進→漂白→少量水洗→定着→少量水洗→水洗→安定
- (19) 黒白現像→水洗(又は安定)→反転→発色現像→漂白→定着→水洗(又は省略)
- (20) 黒白現像→水洗(又は安定)→反転→発色現像→漂白促進→漂白→定着→水洗(又は省略)→安定
- (21) 黒白現像→水洗(又は安定)→反転→発色現像→漂白定着→水洗(又は省略)→安定
- (22) 黒白現像→水洗(又は安定)→反転→発色現像→漂白促進→漂白定着→定着→水洗(又は省略)→安定

支持体としては、ポリエチレン等をラミネートした紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、バライク紙、三酢酸セルロース等を用いることができる。

本発明の写真感光材料を処理するのに用いられる処理工程の代表的な具体例を下記に示す。

- (1) 発色現像→漂白定着→水洗
- (2) 発色現像→漂白定着→少量水洗→水洗
- (3) 発色現像→漂白定着→水洗→安定
- (4) 発色現像→漂白定着→安定
- (5) 発色現像→漂白定着→第1安定→第2安定
- (6) 発色現像→水洗→漂白定着→水洗
- (7) 発色現像→漂白促進→漂白定着→安定
- (8) 発色現像→漂白促進→漂白定着→水洗
- (9) 発色現像→前定着→漂白定着→安定
- (10) 発色現像→前定着→漂白→安定
- (11) 発色現像→漂白→水洗→定着→水洗→安定
- (12) 発色現像→漂白→定着→水洗→安定
- (13) 発色現像→漂白→定着→第1安定→第2安定

尚、上記工程における漂白促進とは漂白促進剤を含有する前浴である。

本発明の写真感光材料を処理する漂白液もしくは漂白定着液には、漂白剤としていかなる漂白剤も用いることができ、例えば赤血塩、塩化鉄(英国特許736,881号、特公昭56-44424号等に記載)、過硫酸(独国特許2,141,199号等に記載)、過酸化水素(特公昭58-11617号、同58-11618号等に記載)の他に、エチレンジアミン四酢酸第2鉄錯塩等のアミノポリカルボン酸第2鉄錯塩が挙げられるが、特に好ましい具体例としては下記で示されるアミノポリカルボン酸の第2鉄錯塩である。

- [1] エチレンジアミン四酢酸
- [2] ジエチレントリアミン五酢酸
- [3] エチレンジアミン-N-(β -ヒドロキシエチル)-N,N',N'-三酢酸
- [4] 1,3-ジアミノプロパン四酢酸
- [5] トリエチレントトラミン六酢酸
- [6] シクロヘキサンジアミン四酢酸
- [7] 1,2-ジアミノプロパン四酢酸

- [8] 1,3-ジアミノプロパン・2-オール-2-四酢酸
- [9] エチルエーテルジアミン四酢酸
- [10] グリコールエーテルジアミン四酢酸
- [11] エチレンジアミンテトラプロピオン酸
- [12] フェニレンジアミン四酢酸
- [13] エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩
- [14] エチレンジアミン四酢酸テトラ(トリメチルアンモニウム)塩
- [15] エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩
- [16] ジエチレントリアミン五酢酸五ナトリウム塩
- [17] エチレンジアミン・N-(β -ヒドロキシエチル)-N,N',N'-三酢酸ナトリウム塩
- [18] プロピレンジアミン四酢酸ナトリウム塩
- [19] エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸
- [20] シクロヘキサンジアミン四酢酸ナトリウム塩
- [21] ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸

シクロヘキサンジアミン四酢酸が挙げられ、特に好ましくはジエチレントリアミン五酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸が挙げられる。

アミノポリカルボン酸の第2鉄錯塩は、フリーの酸(水素塩)、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等のアルカリ金属塩、もしくはアンモニウム塩、又は水溶性アミン塩、例えばトリエタノールアミン塩等として使われるが、好ましくはカリウム塩、ナトリウム塩及びアンモニウム塩が使われる。これらの第2鉄錯塩は少なくとも1種用いればよいが、2種以上を併用することもできる。その使用量は任意に選ぶことができ、処理する感光材料の銀量及びハロゲン化銀組成等によって選択する必要があるが、一般に酸化力が高いため他のアミノポリカルボン酸塩より低濃度で使用できる。例えば、使用液1g当たり0.01モル以上で使用でき、好ましくは0.05~0.8モルで使用される。なお、補充液においては濃厚低補充化のために溶解度一杯に濃厚化して使用することが望ましい。

(実施例)

- [22] シクロヘキサンジアミンテトラメチレンホスホン酸
- [23] ニトリロ三酢酸
- [24] イミノ二酢酸
- [25] ヒドロキシエチルイミノ二酢酸
- [26] ニトリロトリプロピオン酸
- [27] ニトリロトリメチレンホスホン酸
- [28] イミノジメチレンホスホン酸
- [29] ヒドロキシエチルイミノジメチレンホスホン酸
- [30] ニトリロ三酢酸三ナトリウム塩

これらの有機酸の第2鉄錯塩の中でも分子量の大きい化合物について本発明の効果は有効に発揮され、好ましくは有機酸の分子量が300以上である。

これらの有機酸の中でより好ましく本発明の効果が発揮される化合物としては、ジエチレントリアミン五酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、1,2-ジアミノプロパン四酢酸、1,4-ジアミノブタン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸及び

以下に本発明の具体的実施例を述べるが、本発明の実施の態様はこれらに限定されない。

実施例1

(試料の作製)

下引加工したセルロースアセテート支持体上に、下記組成からなる重層構成の多層カラー感光材料試料No.1~No.32を作成した。

塗布量はハロゲン化銀及びコロイド銀については銀に換算して g/m^2 単位で表した量を、又、添加剤及びゼラチンについては g/m^2 単位で表した量を、又、増感色素、カプラー及びDIR化合物については同一層内のハロゲン化銀1モル当たりのモル数で示した。本発明の銀塩(表1に記載)は、分散液又は水溶液の状態で各々、第1層(HC)に3ミリモル/ m^2 添加した。

なお、各感色性乳剤層に含まれる乳剤はチオ硫酸ナトリウム及び塩化金酸により最速に増感を施した。

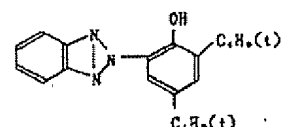
以下 余白

層	主 要 組 成 物	使用量
第1層(HC) (ハレーション防止層)	黒色コロイド銀 ゼラチン 紫外線吸収剤UV-1 紫外線吸収剤UV-2 ジオクチルフタレート(DOPと略す) 本発明の銀塩(表1記載)	0.20 1.5 0.1 0.2 0.03 3.0
第2層(IL-1) (中間層)	ゼラチン 汚染防止剤(AS-1) DOP	2.0 0.1 0.1
第3層(R-1) (第1赤感乳剤層)	沃臭化銀 AgI 7.5mol% 平均粒径 0.40 μ m ゼラチン 増感色素I 増感色素II カプラー(C-1) カプラー(CC-1) DIR化合物(D-1) DIR化合物(D-2) DSR化合物(表1に記載) DOP	1.2 1.1 6×10^{-4} 1×10^{-4} 0.085 0.005 0.0015 0.002 0.015 0.6
第4層(R-2) (第2赤感乳剤層)	沃臭化銀 AgI 6.5mol% 平均粒径 0.65 μ m ゼラチン 増感色素I 増感色素II カプラー(C-2) カプラー(C-3) カプラー(CC-1) DIR化合物(D-2) DOP	1.3 1.1 3×10^{-4} 1×10^{-4} 0.007 0.027 0.0015 0.001 0.2

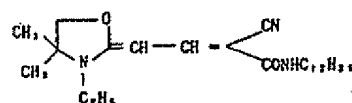
層	主 要 組 成 物	使用量
第5層(IL-2) (中間層)	ゼラチン AS-1 DOP	0.8 0.03 0.1
第6層(G-1) (第1緑感乳剤層)	沃臭化銀 AgI 7.5mol% 平均粒径 0.40 μ m ゼラチン 増感色素III 増感色素IV カプラー(M-1) カプラー(CM-1) DIR化合物(D-1) DIR化合物(D-3) トリクレジルホスフェート (以下TCPと略す)	1.3 1.2 2.5×10^{-4} 1.2×10^{-4} 0.09 0.004 0.001 0.003 0.5
第7層(G-2) (第2緑感乳剤層)	沃臭化銀 AgI 6.5mol% 平均粒径 0.65 μ m ゼラチン 増感色素III 増感色素IV カプラー(M-1) カプラー(CM-1) DIR化合物(D-3) TCP	1.4 0.8 1.5×10^{-4} 1.0×10^{-4} 0.03 0.002 0.001 0.3
第8層(YC) (イエローフィルター層)	ゼラチン 黄色コロイド銀 AS-1 DOP	0.6 0.08 0.1 0.3

層	主 要 組 成 物	使用量
第9層(B-1) (第1青感乳剤層)	沃臭化銀 AgI 7.5mol% 平均粒径 0.40 μ m ゼラチン 増感色素V カプラー(Y-1) DSR化合物(表1に記載) DIR化合物(D-3) TCP	0.5 1.1 1.3×10^{-4} 0.29 0.03 0.003 0.2
第10層(B-2) (第2青感乳剤層)	沃臭化銀 AgI 6.5mol% 平均粒径 0.65 μ m ゼラチン 増感色素V カプラー(Y-1) TCP	0.5 1.2 1×10^{-4} 0.08 0.1
第11層(Pro-1) (第1保護層)	ゼラチン 紫外線吸収剤UV-1 紫外線吸収剤UV-2 DOP 沃臭化銀 AgI 1mol% 平均粒径 0.07 μ m	0.55 0.1 0.2 0.03 0.5
第12層(Pro-2) (第2保護層)	ゼラチン ポリメチルメタクリレート粒子 (直径1.5 μ m) 硬膜剤(H-1)	0.5 0.2 0.4

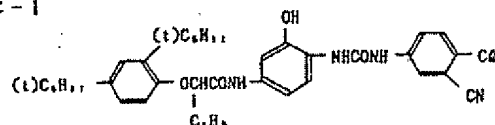
UV-1



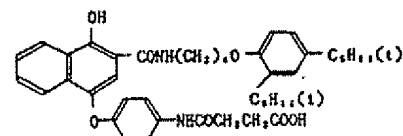
UV-2



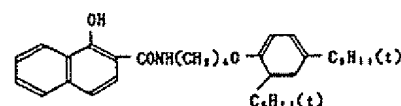
C-1



C-2

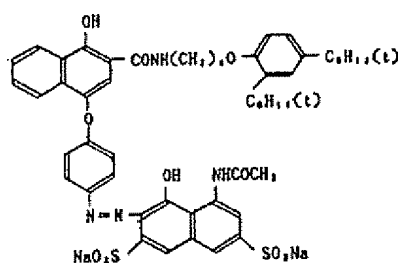


C-3

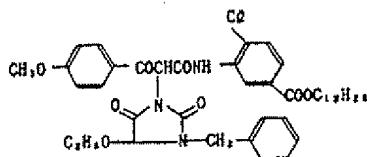


以下余白

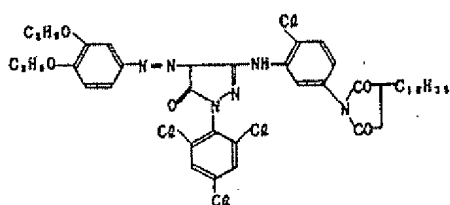
CC-1



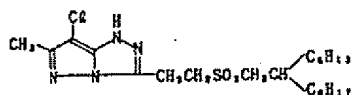
Y-1



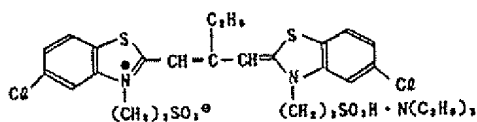
CM-1



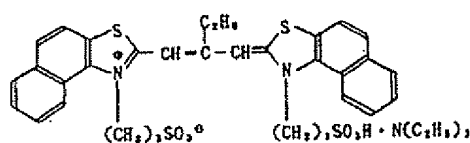
M-1



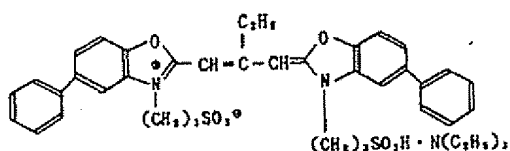
増感色素 I



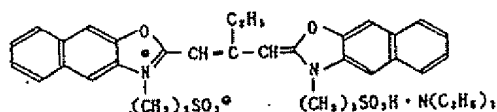
増感色素 II



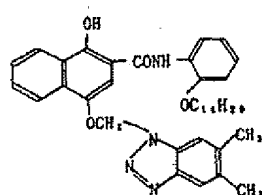
増感色素 III



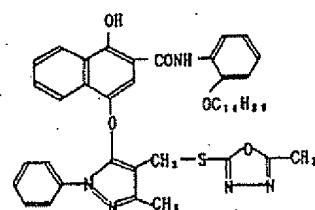
増感色素 IV



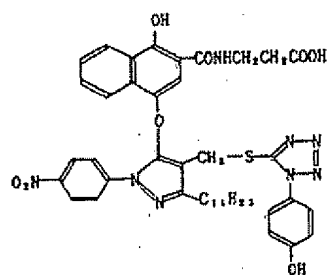
D-1



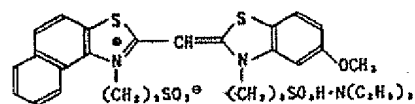
D-2



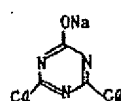
D-3



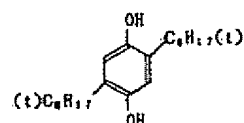
増感色素 V



硬膜剤 H-1



AS-1



以下、上記組成の各層を上記したHC, IL-1, R-1, R-2, IL-2, G-1, G-2, YC, B-1, B-2, Pro-1, Pro-2の略号をもって示すものとする。

各層には、上記の成分の他に界面活性剤を塗布助剤として添加した。

その後、常法に従い、ウェッジ露光し、下記現象処理を行った。

処理工程 (38℃)

発色現象

漂白

3分15秒

表1記載

定 着	6 分 30 秒
水 洗	3 分 15 秒
安 定 化	1 分 30 秒
乾 燥	

各処理工程において使用した処理液組成を下記に示す。

発色現像液

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン・硫酸塩	4.75g
無水亜硫酸ナトリウム	4.25g
ヒドロキシルアミン1/2硫酸塩	2.0g
無水炭酸カリウム	37.5g
沃化カリウム	1.9g
臭化カリウム	1.3g
ニトリロ三酢酸・3ナトリウム塩(1水塩)	2.5g
水酸化カリウム	1.0g
水を加えて1ℓとする。(pH=10.02)	

漂白液(処方A)

エチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)	
アンモニウム塩	100.0g
メタ亜硫酸ナトリウム	2.3g
水を加えて1ℓとし、酢酸を用いてpH6.0に調整する。	

安定化液

ホルマリン(37%水溶液)	1.5ml
コニダックス(コニカ株式会社製)	7.5ml

水を加えて1ℓとする。

次に同じ試料1〜32について常法に従いウェッジ露光し、下記現像処理を行った。

処理工程(38℃)

発色現像	3 分 15 秒
漂白定着	表1記載
水 洗	3 分 15 秒
安 定 化	1 分 30 秒
乾 燥	

各処理工程において使用した処理液組成を下記に示す。

発色現像液 … 前記に同じ

漂白定着液

エチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)

エチレンジアミン四酢酸 2

アンモニウム塩	10.0g
臭化アンモニウム	150.0g
水酢酸	10.0g

水を加えて1ℓとし、アンモニア水を用いてpH6.0に調整する。

漂白液(処方B)

1,3-ジアミノプロパン四酢酸鉄(Ⅲ)	
アンモニウム塩	180.0g
1,3-ジアミノプロパン四酢酸	
2 アンモニウム塩	4.0g
臭化アンモニウム	128.0g
硝酸アンモニウム	118.0g
水酢酸	69.0g
アンモニウム水(25%)	30ml
水を加えて1ℓとし、アンモニア水を用いてpH4.5に調整する。	

定着液

チオ硫酸アンモニウム	175.0g
無水亜硫酸アンモニウム	8.6g
アンモニウム	60.0g
エチレンジアミン四酢酸アンモニウム塩	3.0g
チオ硫酸アンモニウム(70%溶液)	130.0ml
亜硫酸アンモニウム(40%溶液)	27.5ml
上記発色現像液	100.0ml

水を加えて全量を1ℓとし、炭酸カリウム又は水酢酸にてpH7.0に調整する。

安定化液 … 前記に同じ

試料1については、ウェッジ露光した後、漂白せずに発色現像-定着-水洗-安定-乾燥という現像処理を行った。

この試料の最大濃度部の残存銀量を蛍光X線を用いて測定し、これを残存銀量100%として、各試料の最大濃度部の相対的な銀残存率を求めた。

次に、各試料の赤色光感度及び赤感光層の粒状性(RMS値)を求めた。

すなわち、各試料について、常法に従いウェッジ露光し、漂白工程を漂白液(A)により6分30秒処理した以外は前記の工程と同様に処理を行った後、コニカ(株)露光学濃度計PDA-65を用

いて、赤色光による光学濃度を測定し、「カブリ + 0.5」の光学濃度を与えるのに必要な露光量から感度を求め、試料No. 1の値を100とした相対値で示した。

RMS値は、最小濃度 + 1.2の濃度を赤色フィルターを介して円形走査口径が25 μ mのマイクロデシトメーターで走査した時に生じる濃度値の変動の標準偏差の値を求め、試料No. 1の値を100とした相対値で示した。

結果を併せて表1に示す。

以下余白

表 - 1												
試料No.	第1層(HC)に添加した原薬	D S R 化合物		残 存 濃 度 (%)						赤色光感度	粒状性	
		第3層(R-1)	第9層(B-1)	漂白液(A)		漂白液(B)		漂白液(C)				
				1分	3分	20秒	40秒	1分30秒	3分15秒			
1 (比較)	-	-	-	76	14	57	12	62	20	100	100	
2 (〃)	(VI-12)・Ag	-	-	18	0	6	0	4	0	98	119	
3 (〃)	-	DSR-27	DSR-2	77	15	57	13	64	22	109	94	
4 (本発明)	(VI-12)・Ag	DSR-27	DSR-2	17	0	5	0	4	0	108	98	
5 (〃)	〃	〃	-	18	0	4	0	3	0	109	97	
6 (〃)	〃	〃	DSR-27	17	0	5	0	4	0	108	97	
7 (〃)	〃	DSR-19	-2	17	0	5	0	3	0	112	100	
8 (〃)	〃	-27	11	19	0	4	0	2	0	110	95	
9 (〃)	〃	-23	23	18	0	6	0	3	0	107	95	
10 (〃)	〃	-19	25	18	0	4	0	3	0	108	97	
11 (〃)	〃	-27	30	18	0	4	0	3	0	108	99	
12 (〃)	〃	-23	39	17	0	5	0	2	0	110	98	
13 (〃)	〃	-19	41	18	0	5	0	5	0	115	94	
14 (〃)	〃	-30	30	17	0	6	0	4	0	121	98	
15 (〃)	〃	-2	2	17	0	5	0	4	0	118	97	
16 (〃)	〃	-23	27	17	0	5	0	4	0	112	96	
17 (〃)	〃	-19	2	18	0	5	0	6	0	116	96	
18 (〃)	〃	-23	2	16	0	4	0	2	0	110	94	
19 (〃)	〃	-11	11	16	0	5	0	5	0	109	96	
20 (〃)	〃	-11	2	17	0	6	0	4	0	111	93	
21 (〃)	(I-2)・Ag	-11	2	18	3	6	0	2	0	114	97	
22 (〃)	(II-1)・Ag	-11	2	30	3	9	1	4	1	110	99	
23 (〃)	(III-4)・Ag	-11	2	26	1	8	1	4	0	113	97	
24 (〃)	(IV-3)・Ag	-11	2	43	4	10	2	8	2	109	94	
25 (〃)	(V-2)・Ag	-11	2	32	0	9	2	7	1	112	98	
26 (〃)	(VI-6)・Ag	-11	2	24	5	7	0	3	0	112	99	
27 (〃)	(VII-2)・Ag	-11	2	19	2	6	1	2	1	111	95	
28 (〃)	(VIII-5)・Ag	-11	2	21	2	6	1	2	0	114	96	
29 (〃)	(IX-3)・Ag	-11	2	27	4	7	0	4	0	111	98	
30 (〃)	(X-2)・Ag	-11	2	34	0	9	1	6	1	113	96	
31 (〃)	(XI-1)・Ag	-11	2	32	2	8	0	5	0	110	95	
32 (〃)	XII-34	-11	2	30	1	8	1	4	0	108	97	

表-1からも明らかなように、本発明の銀塩を含有した試料No. 2は、脱銀性に優れているが、粒状性の劣化が大きい。これに対し、本発明の銀塩を含有し、かつ本発明のDSR化合物を含有した試料No. 4~No. 32は、大幅な粒状性の向上が認められ、さらに感度の向上も認められる。

〔発明の効果〕

以上の結果から明らかなように、本発明により脱銀性が良好で迅速処理が可能であり、かつ高感度で粒状性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することができた。

出願人 コニカ株式会社